

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



EP 00 / 97

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D	25 FEB 2000
WIPO	PCT

#3

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY DOCUMENT

Bern, - 3. Nov. 1999

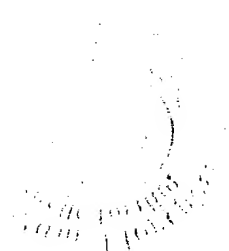
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter
Rolf Hofstetter

de la Propriété Intellectuelle
Institut



Patentgesuch Nr. 1999 0107/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Alpha-Halogencarbonsäureester mit mehrwertigen Alkoholen als Initiatoren für ATRP.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 21.01.1999

Voraussichtliche Klassen: C07C

α -Halogencarbonsäureester mit mehrwertigen Alkoholen als Initiatoren für ATRP

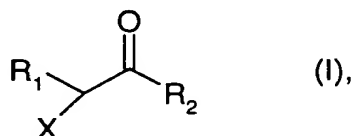
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind α -Halogencarbonsäureester mit mehrwertigen Alkoholen, welche als Initiatoren für ATRP verwendbar sind, Verfahren zur Herstellung dieser Initiatoren, mit den Initiatoren herstellbare Polymere oder Copolymere, Zusammensetzungen mit diesen Polymeren oder Copolymeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren oder Blockcopolymeren, worin die Endgruppe $\bullet X$ durch eine offenkettige oder cyclische Gruppe $R'R''N-O\bullet$ ersetzt ist.

Die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP: ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)) ist ein seit längerem bekanntes, besonders geeignetes Polymerisationsverfahren zur Herstellung von "lebenden" Polymeren, Blockcopolymeren, Pfropfcopolymeren usw. mit einer niedrigen Polydispersität und weitgehend vorherbestimmbaren Molekulargewichten.

Trotz ihrer offensichtlichen Vorteile ist für solche Polymerisationsverfahren die geringe Auswahl an geeigneten Initiatoren nachteilig, die sich für die Herstellung von verzweigten Polymerstrukturen eignen. Die bekannten Polymerisationsinitiatoren, welche z.B. in der WO 96/30421 beschrieben sind, z.B. 2-Chlor- oder 2-Bromessigsäure oder 2-Chlor- oder 2-Bromoisobuttersäure, führen zu linearen, aber nicht zu verzweigten Strukturen der Polymerkette und erlauben daher nur eine geringe strukturelle Variation der erhältlichen Polymere.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Synthese von verzweigten Polymerstrukturen, z.B. Sternpolymeren, Dendrimeren, Kammpolymeren usw., geeignete Polymerisationsinitiatoren herzustellen. Diese Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst, welche durch einfache Acylierungsverfahren herstellbare α -Halogencarbonsäureester mit mehrwertigen Alkoholen betrifft.

Gegenstand der Erfindung sind α -Halogencarbonsäureester der Formel



worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl;

X Chlor, Brom oder Iod; und

R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols, den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols; den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, fünf- oder sechswertigen Alkohols, den Rest

einer vollständig oder partiell acylierten, linearen oder cyclischen C₄-C₆-Aldose oder C₄-C₆-Ketose oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten Disaccharids darstellen, und Isomere dieser Verbindungen.

Die in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe und Bezeichnungen sind vorzugsweise wie folgt definiert:

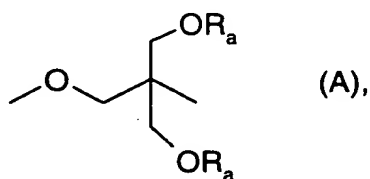
C₁-C₄-Alkyl ist Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl oder n-, sek.- oder tert.-Butyl.

C₁-C₄-Alkylphenyl ist vorzugsweise p-Methylphenyl.

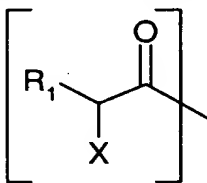
X ist vorzugsweise Chlor oder Brom.

R₁ bildet vorzugsweise mit dem α-C-Atom eine 2-Haloacylgruppe, z.B. 2-Halo-C₃-C₄-alkanoyl, z.B. 2-Halopropionyl, 2-Halo-n-butyryl oder 2-Halo-isobutyryl, z.B. 2-Chlor- oder 2-Brompropionyl oder α-Chlor- oder α-Brom-isobutyryl, oder eine α-Halophenylacetylgruppe, z.B. α-Chlor- oder α-Bromphenylacetat.

Der Rest R₂ eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols leitet sich vorzugsweise vom Trimethyloethan ab und ist z.B. eine Gruppe der Partialformel



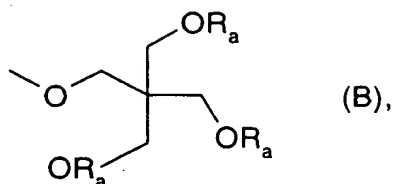
worin R_a α-Haloacyl bedeutet. R_a mit der Bedeutung α-Haloacyl stellt vorzugsweise identi-



sche Gruppen der Partialformel dar, z.B. α-Halo-C₃-C₄-alkanoyl oder α-Halophenylacetyl, z.B. α-Chlorpropionyl, α-Brompropionyl oder α-Chlorphenylacetyl.

Der Rest R₂ eines vollständig oder partiell acylierten, linearen vierwertigen Alkohols leitet sich z.B. von Erythrit und seinen 3 isomeren Formen ab, z. B. D-, L- und Mesoerythrit.

Vorzugsweise leitet sich der Rest R₂ von einem vollständig oder partiell acylierten, verzweigten vierwertigen Alkohols ab, z.B. von Pentaerythrit, und ist z.B. eine Gruppe der Partialformel



worin R_a α -Haloacyl mit den genannten Bedeutungen darstellt.

Der Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, fünf- oder sechswertigen Alkohols ist beispielsweise von linearen Pentiten, wie D(+)- und L(-)-Arabit, Adonit oder Xylit, oder linearen Hexiten, wie D-Sorbit, D-Mannit oder Dulcit, abgeleitet, deren Hydroxygruppen vollständig oder partiell durch R_a (= α -Haloacyl) substituiert sind.

Der Rest einer vollständig oder partiell acylierten, linearen oder cyclischen C_4 - C_6 -Aldose oder C_5 - C_6 -Ketose ist beispielsweise von C_4 -Aldosen, wie D(-)- und L(+)-Erythrose oder D(-)- und L(+)-Threose, C_5 -Aldosen, wie D(-)- und L(+)-Arabinose, D(-)-Ribose oder D(+)-Xylose, C_6 -Aldosen, wie D(+)-Glucose, D(+)-Mannose oder D(+)-Galactose, oder einer C_6 -Ketose, wie Fructose oder L(-)-Sorbose, und deren epimeren Formen abgeleitet, worin die Hydroxygruppen ebenfalls vollständig oder partiell durch R_a (= α -Haloacyl) substituiert sind.

Der Rest eines vollständig oder partiell acylierten Disaccharids leitet sich beispielsweise von Saccharose, Milchzucker oder Maltose ab, deren Hydroxygruppen ebenfalls vollständig oder partiell durch R_a (= α -Haloacyl) substituiert sind.

Der Begriff isomere Formen umfasst die in der Chemie der Zuckeralkohole und Kohlehydrate bekannten Isomerieformen, z.B. die optisch reinen Stereoisomere (Antipoden), Diastereomere oder Epimere oder racemischen Gemische.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft α -Halogencarbonsäureester (I), worin

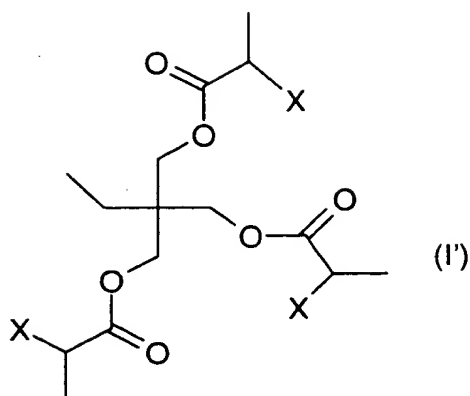
R_1 C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl;

X Chlor oder Brom und

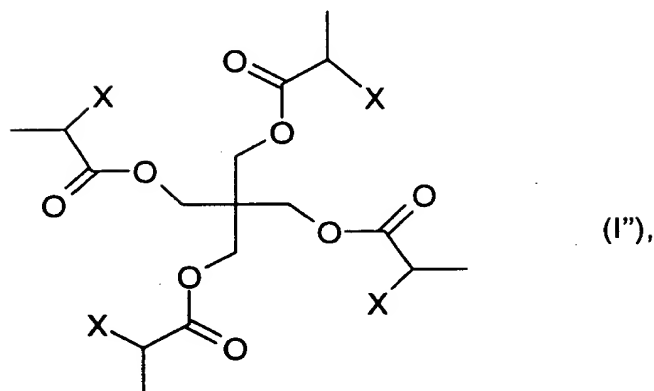
R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols, z.B. den durch R_a acylierten Rest von Trimethylolethan oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols, z.B. den durch R_a vollständig acylierten Rest von Pentaerythrit, darstellen, und Isomere dieser Verbindungen.

In diesen bevorzugten Ausführungsformen hat R_a mit der Bedeutung α -Haloacyl insbesondere die Bedeutung α -Chlorpropionyl und α -Brompropionyl.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft α -Halogencarbonsäureester der Formel

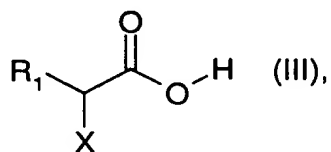


oder der Formel



worin X Brom oder Iod bedeuten.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung des α -Halogencarbonsäureesters (I), worin R_1 , R_2 und X die weiter vorn genannten Bedeutungen haben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine α -Halogencarbonsäure der Formel



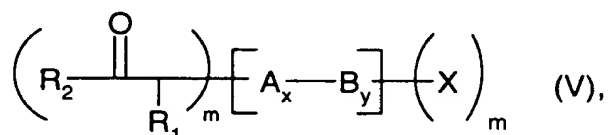
oder ein reaktionsfähiges, funktionelles Säurederivat davon mit einem Alkohol



oder einem reaktionsfähigen Alkoholderivat umsetzt, worin R_2' mit der OH-Gruppe einen verzweigten, dreiwertigen Alkohol, einen linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohol; einen linearen, fünf- oder sechswertigen Alkohol, eine lineare oder cyclische C_4 - C_6 -Aldose oder C_4 - C_6 -Ketose oder ein Disaccharid darstellt, und Isomere dieser Verbindungen.

Zur Herstellung des α -Halogencarbonsäureesters (I) wendet man die üblichen Veresterungsmethoden an, indem man z.B. die Äquivalente eines reaktionsfähigen, funktionellen Säurederivates der α -Halogencarbonsäure (II), z.B. eines Säurehalogenids, z.B. des Säurechlorides, welche der Wertigkeit des Alkohols (III) entsprechen, mit diesem Alkohol umsetzt, oder die α -Halogencarbonsäure (II) mit den Äquivalenten eines reaktionsfähigen, funktionellen Derivates des Alkohols (III), z.B. einem Ester dieses Alkohols, z.B. einem Halogenid, z.B. Chlorid, oder einem Sulfonsäureester des Alkohols, z.B. dem p-Toluolsulfonsäureester, umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Polymer oder Blockcopolymer der Formel:



worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl;

R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten dreiwertigen Alkohols, den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, verzweigten oder cyclischen, fünf- oder sechswertigen Alkohols darstellen;

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten;

x und y die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y ganze Zahlen grösser als null betragen;

X Chlor, Brom oder Iod; und

m ganze Zahlen von drei bis sechs bedeuten.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung des Polymeren oder Blockcopolymeren (V), worin R_1 , R_2 , A, B, X, x, y und m die weiter vorn genannten Bedeutungen haben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) in Gegenwart des α -Halogencarbonsäureesters (I) als Polymerisationsinitiator, worin R_1 , R_2 und X die weiter vorn genannten Bedeutungen haben, und eines oxydierbaren Übergangsmetallkomplektskatalysators den Polymerblöcken A und B zugrundeliegende aliphatische Monomere mit Ethylengruppen einer Polymerisationsreaktion unterwirft.

Der Begriff Polymer umfasst Oligomere, Cooligomere, Polymere oder Copolymere, beispielsweise Blockcopolymere, Multiblockcopolymere, sternförmige, *gradient*, *random*, verzweigte und *dendritic* Copolymere und Pfropfcopolymere. Die Blockcopolymerblöcke A und B enthalten mindestens zwei wiederkehrende Struktureinheiten aus polymerisierbaren, aliphatischen Monomeren mit mindestens einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen.

Solche polymerisierbaren, aliphatischen Monomere mit einer olefinischen Doppelbindung sind beispielsweise aus der Gruppe ausgewählt enthaltend Styrole, Acrolein, Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Salze davon, Acrylsäure- oder Methacrylsäureanhydride, Acrylsäure- oder Methacrylsäure- C_1 - C_{24} -alkylester, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-mono- oder -di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylester, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-hydroxy- C_2 - C_4 -alkylester, Acrylsäure- oder Methacrylsäure- $(C_1$ - C_4 -alkyl) $_3$ silyloxy- C_2 - C_4 -alkylester, Acrylsäure- oder Methacrylsäure- $(C_1$ - C_4 -alkyl) $_3$ silyl- C_2 - C_4 -alkylester, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-heterocycl- C_2 - C_4 -alkylester, Acryl- oder Methacrylsäureester mit Poly- C_2 - C_4 -alkylenglycolestergruppen, die ihrerseits durch substituierte C_1 - C_{24} -Alkoxygruppen verestert sein können, Acrylsäure- oder Methacrylsäureamide, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-mono- oder -di- C_1 - C_4 -alkylamide, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-amino- C_2 - C_4 -alkylamide und Acrylonitril.

Geeignete Styrole können an der Phenylgruppe durch ein bis drei Substituenten aus der Gruppe enthaltend Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, z.B. Methoxy oder Ethoxy, Halogen, z.B. Chlor, Amino und C_1 - C_4 -Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, substituiert sein.

Geeignete Salze der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind z.B. $(C_1$ - C_4 -Alkyl) $_4$ ammonium- oder $(C_1$ - C_4 -Alkyl) $_3$ NH-salze, z.B. das Tetramethyl-, Tetraethyl-, Trimethylammonium- oder Triethylammoniumsalz, das Trimethyl-2-hydroxyethylammonium- oder Triethyl-2-hydroxyethylammoniumsalz, das Dimethyl-2-hydroxyethylammonium- oder Diethyl-2-hydroxyethylammoniumsalz.

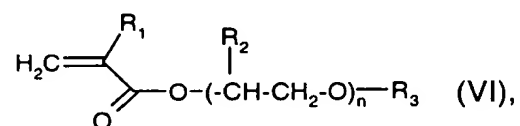
Geeignete Acrylsäure- oder Methacrylsäure- C_1 - C_{24} -alkylester sind beispielsweise durch Methyl, Ethyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl, Isobornyl, Isodecyl, Lauryl, Myristyl, Stearyl oder Behenyl verestert.

Beispiele für Acrylsäure- und Methacrylsäure-mono- oder -di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylester sind Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-monomethylaminoethylester, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester oder die entsprechenden 2-Monoethylaminoethyl- oder 2-Diethylaminoethylester sowie der Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester.

Beispiele für Acrylsäure- und Methacrylsäure-hydroxy-C₂-C₄-alkylester sind Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylester (HEA, HEMA) oder Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-hydroxypropylester (HPA, HPMA).

Beispiele für Acrylsäure- und Methacrylsäure-silyloxy-C₂-C₄-alkylester sind Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-trimethylsilyloxyethylester (TMS-HEA, TMS-HEMA). Beispiele für Acrylsäure- oder Methacrylsäure-(C₁-C₄-alkyl)₃silyl-C₂-C₄-alkylester sind Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-trimethylsilylethylester oder Acrylsäure- oder Methacrylsäure-3-trimethylsilyl-n-propylester.

Acryl- oder Methacrylsäureester mit Poly-C₂-C₄-alkylenglycolestergruppen, die ihrerseits durch substituierte C₁-C₂₄-Alkoxygruppen verestert sein können, entsprechen der Formel:



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und R₃ C₁-C₂₄-Alkyl bedeuten, z.B. Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, n-, Iso-, oder tert.-Butyl, n- oder Neopentyl, Lauryl, Myristyl oder Stearyl, oder Aryl-C₁-C₂₄-alkyl, z.B. Benzyl oder Phenyl-n-nonyl, sowie C₁-C₂₄-alkylaryl oder C₁-C₂₄-alkylaryl-C₁-C₂₄-alkyl.

Beispiele für Acrylsäure- und Methacrylsäure-heterocycl-C₂-C₄-alkylester sind Acrylsäure- oder Methacrylsäure-2-(N-morpholinyl, 2-pyridyl, 1-imidazolyl, 2-oxo-1-pyrrolidinyl, 4-methylpiperidin-1-yl oder 2-oxoimidazolidin-1-yl)-ethylester.

Beispiele für die genannten Acrylsäure- oder Methacrylsäure-mono- oder -di-C₁-C₄-alkylamide, Acrylsäure- oder Methacryl-di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₄-alkylamide oder Acrylsäure- oder Methacrylsäureamino-C₂-C₄-alkylamide sind N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, 2-(N,N-Dimethylaminoethyl)-acrylamid, 2-(N,N-Dimethylaminoethyl)-methacrylamid, 2-Aminoethylacrylamid und 2-Aminoethylmethacrylamid.

Die Indizes x und y definieren die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y ganze Zahlen grösser als null betragen. Für x und y ist ein Zahlenbereich von zwei bis 1000 bevorzugt.

In einem Blockcopolymer (V) beträgt der bevorzugte Molekulargewichtsbereich der Blöcke A und B ca. 1 000 bis 100 000, insbesondere ca. 1 000 bis 50 000. Ein ganz besonders bevorzugter Molekulargewichtsbereich beträgt ca. 2 000 bis 15 000.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Blockcopolymer (V),
worin

R_1 C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl;

X Chlor oder Brom und

R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols oder den Rest eines acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols darstellen,

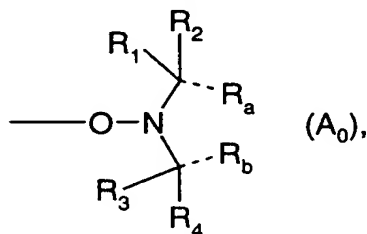
A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten;

x und y ganze Zahlen grösser als null und die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B darstellen; und

m drei oder vier bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch sämtliche Polymere oder Blockcopolymere, die unter Verwendung von α -Halogencarbonsäureestern (I) und der ATRP-Methode herstellbar sind. Gegenstand der Erfindung sind sämtliche Verfahrensprodukte ("products-by-process"), selbst wenn sie nicht unter die Definitionen der oben angegebene Formel V fallen oder die Formel V die Struktur der Verfahrensprodukte nicht korrekt definiert.

In einem Blockcopolymer (V) stellt X endständiges Chlor, Brom oder Iod der Polymerkette dar. Man erhält diese endständige Gruppen bei Verwendung von Initiatoren nach der ATRP-Methode. Halogen als endständige Gruppe einer Polymerenkette kann nachteilig sein. Daher kann man in einem Folgeschritt Halogen durch andere geeignete endständige Gruppen ersetzen, die von TEMPO (= 2,2,6,6-TetraMethylPiperidyl-1-Oxide) und Derivaten davon abgeleitet sind und eine Struktur der folgenden Partialformel aufweisen:



worin

einer von R_1 und R_2 C₁-C₇-Alkyl und der andere C₁-C₄-Alkyl oder durch C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-alkyl bedeutet; oder

R_1 und R_2 zusammen mit dem benachbarten C-Atom C₃-C₇-Cycloalkyl bedeuten;

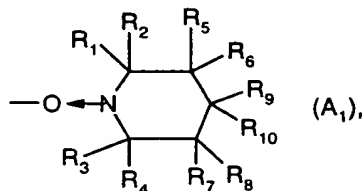
R_3 und R_4 die Bedeutungen von R_1 und R_2 haben;

R_a C₁-C₄-Alkyl, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy-C₁-C₄-alkyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylcarbamoyl, Mono- oder Di-2-hydroxyethylcarbamoyl, Amidino, 2-Imidazolyl, 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-propylcarbamoyl, oder 1,1-Dihydroxymethyl-2-hydroxycarbamoyl; und

R_b die Bedeutungen von R_a hat; oder

R_a und R_b zusammen eine bivalente Gruppe und eine aliphatische oder aromatische heterocyclische Gruppe mit 5, 6, 7 oder 8-Ringgliedern bilden, welche 1-3 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform umfasst eine Gruppe der Partialformel:



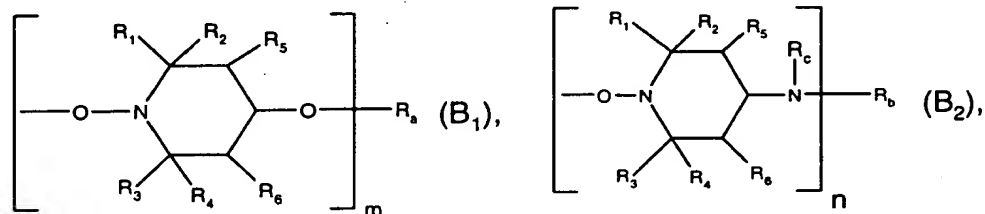
welche in 4-Stellung durch ein oder zwei Substituenten substituiert sein kann. In der Partialformel A₁ bedeuten

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 C₁-C₄-Alkyl;

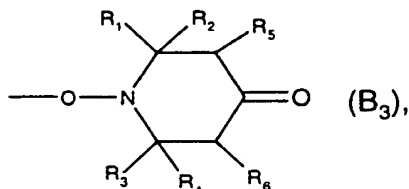
R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Wasserstoff; und

einer der Reste R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder weitere Substituenten.

Repräsentative Beispiele für Gruppen der Partialformel A₁ sind die Gruppen



und



worin

m 1;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl, oder die Acylgruppe einer aliphatischen C_2 - C_{12} -Carbonsäure, einer cycloaliphatischen C_7 - C_{15} -Carbonsäure, einer α,β -ungesättigten C_3 - C_5 -Carbonsäure oder einer aromatischen C_7 - C_{15} -Carbonsäure;

m 2;

R_a die bivalente Acylgruppe einer aliphatischen C_2 - C_{36} -Dicarbonsäure;

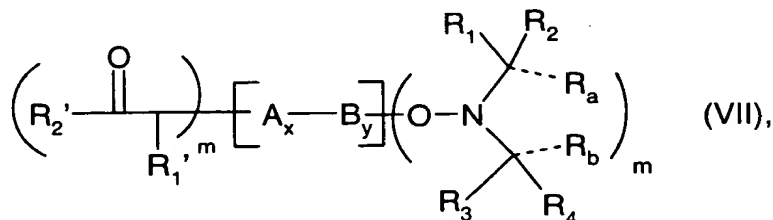
n 1;

R_b C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl; und

R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, welches durch Cyan, Carbonyl oder eine Carbamidgruppe substituiert sein kann, Glycidyl, oder eine Gruppe der Teilformeln $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$, $-\text{CO}-\text{Z}$ oder $-\text{CONH}-\text{Z}$ bedeuten, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet.

Ein weitere bevorzugte Ausführungsform bezieht sich auf eine Gruppe der Partialformel A_1 , worin eine der Gruppen R_9 und R_{10} Wasserstoff und die andere C_1 - C_4 -Alkanoyl oder C_1 - C_4 -Alkanoylamino bedeutet.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft ein $\text{N} \rightarrow \text{O}$ substituiertes Polymer oder Blockcopolymer der Formel:



worin

R_1' Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl;

R_2' den Rest eines acylierten, verzweigten dreiwertigen Alkohols, den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, verzweigten oder cyclischen, fünf- oder sechswertigen Alkohols darstellen;

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten;

x und y die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y ganze Zahlen grösser als null betragen;

X Chlor, Brom oder Iod;

m ganze Zahlen von drei bis sechs bedeuten;

einer von R_1 und R_2 C_1 - C_7 -Alkyl und der andere C_1 - C_4 -Alkyl oder durch C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; oder

R_1 und R_2 zusammen mit dem benachbarten C-Atom C_3 - C_7 -Cycloalkyl bedeuten;

R_3 und R_4 die Bedeutungen von R_1 und R_2 haben;

R_a C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, Carbamoyl, Mono- oder Di- C_1 - C_4 -alkylcarbamoyl, Mono- oder Di-2-hydroxyethylcarbamoyl, Amidino, 2-Imidazolyl, 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-propylcarbamoyl, oder 1,1-Dihydroxymethyl-2-hydroxycarbamoyl; und

R_b die Bedeutungen von R_a hat; oder

R_a und R_b zusammen eine bivalente Gruppe und eine aliphatische oder aromatische heterocyclische Gruppe mit 5, 6, 7 oder 8-Ringgliedern bilden, welche 1-3 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann.

Das Polymerisationsverfahren ist in Gegenwart von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder Mischungen davon durchführbar. Es lassen sich zusätzliche Cosolventien oder Tenside, zum Beispiel Glycole oder Ammoniumsalze von Carbonsäuren, dem Reaktionsgemisch hinzufügen. Die Menge an Lösungsmittel ist möglichst gering zu halten. Das Reaktionsgemisch kann die oben erwähnten Monomere oder Oligomere in einer Konzentration von 1,0 bis 99,9 Gewichtsprozent enthalten, vorzugsweise 5,0 bis 99,9 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 50,0 bis 99,9 Gewichtsprozent, bezogen auf den Monomergehalt im Polymerisat.

Geeignete organische Lösungsmittel sind Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ester (Essigester) oder Ether (Diethyl-, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether, Tetrahydrofuran) oder Mischungen davon.

Bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel kann man dem Reaktionsgemisch ein mit Wasser mischbares oder hydrophiles Lösungsmittel hinzufügen. Dabei ist darauf zu achten, dass während der Polymerisationsreaktion das Reaktionsgemisch in einer einzigen homogenen Phase bleibt und keine Ausfällung oder Phasentrennung stattfindet. Geeignete Cosolventien sind aus der Gruppe der aliphatischen Alkohole, Glycole, Ether, Glycolether, Pyrrolidine, N-Alkylpyrrolidinone, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Amide, Carbon-säuren und deren Salze, Ester, Organosulfide, Sulfoxide, Sulfone, Alkoholderivate, Hydroxyetherderivate, z.B. Butylcarbitol oder Cellosolve, Aminoalkohole, Ketone, Derivate und Mischungen davon ausgewählt, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Dipropylenglycol, Tetrahydrofuran oder andere wasserlösliche oder mit Wasser mischbare Lösungsmittel oder Mischungen davon.

Hydrophile Monomere, Polymere und Copolymere lassen sich aus dem Reaktionsgemisch unter Anwendung üblicher Verfahren zum Beispiel durch Destillation, Ausfällung, Extraktion, Änderung des pH-Bereichs oder andere übliche Trennmethoden abtrennen. Der Temperaturbereich für die Polymerisationsreaktion beträgt ca. 50°C bis ca. 180°C, vorzugsweise ca. 80°C bis 150°C.

Der im ATRP-Verfahren verwendbare oxydierbare Übergangsmetallkomplekkatalysator liegt in Form eines oxydierbaren Komplexions in der niederen Stufe eines Redoxsystems vor. Bevorzugte Beispiele solcher Redoxsysteme werden von Elementen der Gruppen V(B), VI(B), VII(B), VIII, IB und IIB des Periodensystems gebildet, z.B. Redoxsystemen von $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Cu^0/Cu^+ , $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, Ni^0/Ni^+ , $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oder $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$. Das Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallkation im oxydierbaren Übergangsmetallkomplekkatalysator wird aus der niedrigeren Oxydationsstufe in eine höhere überführt. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird ein Cu(I)-Komplekkatalysatorsalz in die entsprechende Cu(II)-Oxydationsstufe überführt.

Der im ATRP-Verfahren verwendbare oxydierbare Übergangsmetallkomplekkatalysator ist in einer separaten Vorstufe oder vorzugsweise *in situ* aus den Liganden und einem Metallsalz, z.B. Cu(I)Cl, herstellbar, welches anschliessend in die Komplexverbindung durch Zusatz des Ligandenbildners, z.B. Ethylendiamin, EDTA, Me₆TREN oder PMDETA, überführt wird.

Die ionischen Ladungen werden von anionischen Liganden ausgeglichen, welche aus der Komplexchemie der Übergangsmetalle bekannt sind, z.B. Hydridionen (H^-) oder Anionen von anorganischen oder organischen Säuren, z.B. F^- , Cl^- , Br^- oder I^- , Fluorkomplexen des Typs BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- oder AsF_6^- , Anionen von Sauerstoffsäuren, Alkoholate oder Acetylide oder Anionen vom Typ des Cyclopentadienanions.

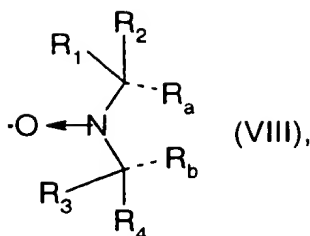
Anionen von Sauerstoffsäuren sind z.B. Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, Anionen von C_1 - C_8 -Carbonsäuren, z.B. Format, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichloracetat oder -fluoracetat, Sulfonate, z.B. Mesylat, Ethan-, Propan- oder n-Butansulfonat, Trifluormethansulfonat (Triflat) oder Benzol- oder Benzylsulfonat, welche durch C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, substituiert sein können, z.B. Tosylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxybenzolsulfonat, Pentafluorbenzolsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonat, Phosphonate, z.B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butylphosphonat, Phenylphosphonat, p-Methylphenylphosphonat oder Benzylphosphonat, sowie C_1 - C_{12} -alkoholate, z.B. Methanolat oder Ethanolat.

Neutrale und anionische Liganden können bis zur bevorzugten Koordinationszahl, insbesondere vier, fünf und sechs, vorhanden sein. Negative Gesamtladungen werden von Kationen, z. B. monovalenten Kationen, z.B. Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder $(C_1-C_4Alkyl)_4N^+$ ausgeglichen.

Geeignete neutrale Liganden sind aus der Komplexchemie der Übergangsmetalle bekannt. Sie sind mit dem Koordinationszentrum unter Ausprägung von verschiedenen Bindungstypen koordiniert, z.B. σ -, π -, μ -, η -Bindungen oder Kombinationen davon bis zur bevorzugten Koordinationszahl des Komplexkations. Geeignete Liganden sind aus der Gruppe ausgewählt enthaltend Aquo (H_2O), Amino, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Nitrosyl, Phosphine, z.B. $(C_6H_5)_3P$, $(i-C_3H_7)_3P$, $(C_5H_9)_3P$ oder $(C_6H_{11})_3P$, Amine, z.B. Ethylendiamin, Ethylendiaminotetraacetat (EDTA), N,N-Dimethyl-N',N'-bis(2-dimethylaminoethyl)ethylendiamin (Me_6TREN), Catechol, N,N'-Dimethyl-1,2-phenyldiamin, 2-(Methylamino)phenol, 3-(Methylamino)-2-butanol, N,N'-bis(1,1-Dimethylethyl)-1,2-ethandiamin oder N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethyltriamin (PMDETA), C_1 - C_8 -Glycole oder Glyceride, z.B. Ethylen- oder Propylenglycol oder Derivate davon, z.B. Di-, Tri- oder Tetraglyme, und monodentate oder bidentate heterocyclische e^- -Donor Liganden.

Heterocyclische e^- -Donorliganden sind beispielsweise von unsubstituierten oder substituierten Heteroarenen abgeleitet aus der Gruppe enthaltend Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, bis-Pyridin, Picolylimin, γ -Pyran, γ -Thiopyran, Phenanthrolin, Pyrimidin, bis-Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Coumarin, Thionaphthen, Carbazole, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, bis-Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, bis-Chinolin, Isochinolin, bis-Isochinolin, Acridin, Chroman, Phenazine, Phenoxazine, Phenothiazine, Triazine, Thianthren, Purin, bis-Imidazol und bis-Oxazol.

Anschliessend an die Polymerisationsreaktion kann man das Polymerisat (V) isolieren oder dieses mit einer $N \rightarrow O$ Verbindung der Formel



welche der Gruppe der Partialformel A_0 entspricht und worin $R_1 - R_4$ und R_a und R_b die weiter vorn genannten Bedeutungen haben, vorzugsweise *in-situ*, umsetzen, und das $N \rightarrow O$ substituierte Polymer oder Blockcopolymer (VII) herstellen. Das Isolieren des Polymerisats kann z.B. nach bekannten Methoden erfolgen, z.B. Destillieren und Abfiltrieren von nicht umgesetzten Monomeren.

Die Verwendung eines Polymeren oder Blockcopolymeren (V) zur Herstellung von Polymeren oder Blockcopolymeren (VII), worin $\bullet X$ durch eine offenkettige oder cyclische Gruppe $R'R''N-O\bullet$ ersetzt ist, ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Nach der Substitution des Polymerisats mit der $N \rightarrow O$ Verbindung (VIII) trennt man den Übergangsmetallkomplekxkatalysator ab, dampft das Lösungsmittel ab oder fällt das durch die $N \rightarrow O$ Gruppe substituierte Polymer (VII) aus einer geeigneten flüssigen Phase aus, filtriert das Polymer ab und wäscht und trocknet anschliessend.

Die Eliminierung der Abgangsgruppe $-X$, z.B. Halogen, und die Substitution des Polymerisats mit der $N \rightarrow O$ Verbindung (VIII) erfolgt z.B. durch Auflösen des Polymerisats (V) in einem Lösungsmittel und Hinzufügen der $N \rightarrow O$ Verbindung (VIII). Die Umsetzung ist in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durchführbar, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 100°C .

Da die Polymerisation und anschliessende Derivatisierung mit einer $N \rightarrow O$ Verbindung (VIII) nach der ATRP-Methode die Merkmale einer "lebenden" Polymerization hat, kann man diese nach Belieben starten und beenden. Die verfahrensgemäss erhältlichen Blockcopolymere (V) und (VII) haben eine geringe Polydispersität. Vorzugsweise erhält man eine Polydispersität von 1,01 bis 2,2, vorzugsweise 1,01 bis 1,9, insbesondere 1,01 bis 1,5.

$N \rightarrow O$ Verbindungen (VIII) sind bekannt. Sie sind kommerziell erhältlich oder nach den in den U.S. Patentschriften 5,204,473 oder 4,581,429 und den darin zitierten Publikationen genannten Verfahren herstellbar.

Das ATRP-Verfahren und seine diversen Vorteile sind z.B. in der Publikation von K. Matyjaszewski in *ACS Symp. Ser. Vol. 685 (1998), pg. 2-30*, beschrieben. Die Polymere und Copolymere lassen sich nach üblichen Verfahren weiterverarbeiten und sind in den meisten

Fällen ohne weitere Reinigungsschritte anwendbar. Dies ist vorteilhaft, wenn eine massstäbliche Vergrößerung von Ansätzen ("scale-up") im Hinblick auf eine industrielle Anwendung beabsichtigt ist.

Die Erfindung betrifft auch sämtliche $N \rightarrow O$ substituierten Polymere oder Blockcopolymere, die unter Verwendung von α -Halogencarbonsäureestern (I), einer $N \rightarrow O$ Verbindung der Formel VIII und der ATRP-Methode herstellbar sind. Gegenstand der Erfindung sind sämtliche Verfahrensprodukte ("products-by-process"), selbst wenn sie nicht unter die Definitionen der oben angegebene Formel VII fallen oder die Formel VII die Struktur der Verfahrensprodukte nicht korrekt definiert.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft eine Polymerzusammensetzung enthaltend ein Polymer oder Blockcopolymer (V), worin R_1 , R_2 , A, B, x, y und m die genannten Bedeutungen haben, und in Polymerzusammensetzungen enthaltene übliche Zusatzstoffe.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Polymerzusammensetzungen, enthaltend ein Polymer oder Blockcopolymer (V) im Gemisch mit einem $N \rightarrow O$ substituierten Polymer oder Blockcopolymer (VII) und in Polymerzusammensetzungen enthaltene übliche Zusatzstoffe.

Solche Zusatzstoffe können in geringen Mengen hinzugesetzt werden, z.B. UV-Absorber oder Lichtschutzmittel, z.B. aus der Reihe der Hydroxyphenylbenzotriazole, Hydroxyphenylbenzophenone, Oxalamide oder Hydroxyphenyl-s-triazine. Besonders geeignet sind Lichtschutzmittel aus der Gruppe der sogenannten sterisch gehinderten Amine (HALS), z.B. vom 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin- oder 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol-Typ. Beispiele von Lichtschutzmitteln des 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin-Typs sind aus der Patentliteratur bekannt, z.B. *US-A-4619956*, *EP-A-434608*, *US-A-5198498*, *US-A-5322868*, *US-A-5369140*, *US-A-5298067*, *WO-94/18278*, *EP-A-704437*, *GB-A-2297091* oder *WO-96/28431*.

Die Zusammensetzungen können noch weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, z.B. Füllstoffe, z.B. Calciumcarbonat, Silicate, Glas oder Glasfasermaterial, Talkum, Kaolin, Mica, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit, gepulvertes Holz sowie gepulvertes oder faserartiges Material von anderen Naturprodukten, synthetische Fasern, Weichmacher, Schmiermittel, Emulgatoren, Pigmente, Fliessmittel, Katalysatoren, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika oder Treibmittel.

Die Zusammensetzung kann die genannten Polymere in Konzentrationen von ca. 0,01 bis 99,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 95 Gewichtsprozent, insbesondere 1,0 bis 90,0 Gewichtsprozent, vor allem 5,0 bis 80,0 Gewichtsprozent, bezogen auf den Monomergehalt der Zusammensetzung, enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist eine Polymerzusammensetzung enthaltend

- a) ein Polymer oder Blockcopolymer (V),
worin R_1 , R_2 , A, B, x, y und m die weiter vorn genannten Bedeutungen haben; und
b) ein weiteres Polymer oder Oligomer der Formel



worin

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten und x und y die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B bedeuten, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y Zahlen grösser als null betragen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerzusammensetzung enthaltend

- a') ein N \rightarrow O substituiertes Polymer oder Blockcopolymer (VII) und
b') ein weiteres Polymer oder Oligomer (IX).

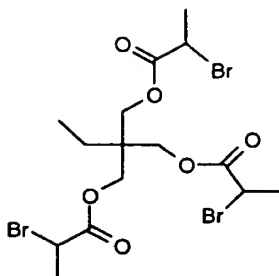
Die Zusammensetzungen können die genannten üblichen Zusatzstoffe und die Polymer- oder Oligomerkomponenten a) und b), bzw. a') und b'), in Konzentrationen von ca. 0,01 bis 99,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 95 Gewichtsprozent, insbesondere 1,0 bis 90,0 Gewichtsprozent, vor allem 5,0 bis 80,0 Gewichtsprozent, bezogen auf den Monomergehalt der Zusammensetzung, enthalten.

Die Polymere und die Zusammensetzungen gemäss vorliegender Erfindung sind für unterschiedlichste technische Applikationen verwendbar, z.B. als Klebstoffe, Waschmittelhilfsstoffe, Detergentien, Dispergiermittel, Emulgatoren, Tenside, Entschäumungsmittel, Haftvermittler, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Schmiermittel, Fließverbesserer, Verdicker, Vernetzungsmittel, als Zusatzstoffe für die Wasseraufbereitung, elektronische Materialien, Farben und Lacke, Beschichtungen, Tinten, Photoentwickler, "Superabsorbants", Kosmetika, Konservierungsmittel, oder als Biozide oder Modifikatoren und Hilfsstoffe für Asphalt, Textilien, Keramik und Holz.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung der Verbindung:



Ansatz:

26,84 g (0,2 Mol) 1,1,1-(Tris-hydroxymethyl)-propan (Fluka, purum); 136,4 g (0,6 Mol) 2-Brom-propanoyl-bromid (Fluka, pract. 95%); 47,5 g (0,6 Mol) Pyridin (Fluka, puriss. p.a.); 500 ml THF (Fluka, puriss. p.a.); 1500 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk.

Zu einer Lösung von 1,1,1-(tris-Hydroxymethyl)-propan und Pyridin in 320 ml THF wird unter Kühlung auf 10-15°C eine Lösung von 2-Brompropanoyl-bromid in 180 ml THF während 45 Min. zugetropft (leicht exotherme Reaktion). Danach wird während 3 h auf 60°C erwärmt und die Reaktionsmischung abgekühlt und filtriert. Man verdünnt mit 500 ml tert-Butylmethylether und extrahiert 2x mit je 150 ml Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt. Rohausbeute: 116,95 g. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol als Eluiermittel) gereinigt: Ausbeute an Reinprodukt: 70,48 g (65%).

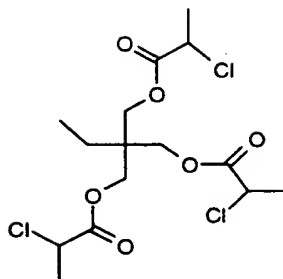
Elementaranalyse:

C	H	Br
33,69 ¹	4,30 ¹	44,47 ¹
33,63 ²	4,22 ²	44,60 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

Beispiel 2

Herstellung der Verbindung



Ansatz:

26,84 g (0,2 Mol) 1,1,1-(tris-Hydroxymethyl)-propan (Fluka, purum); 76,18 g (0,6 Mol) 2-Chlorpropanoylchlorid (Fluka, pract. 97%); 47,5 g (0,6 Mol) Pyridin (Fluka, puriss. p.a.); 500 ml THF (Fluka, puriss. p.a.); 1500 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk.

Analog Beispiel 1 erhält man 66,32 g (82 %) des reinen Produkts.

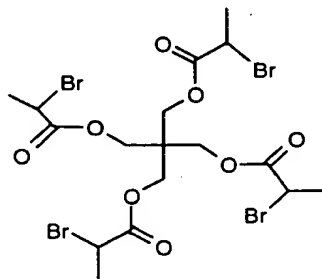
Elementaranalyse:

C	H	Cl
44,41 ¹	5,71 ¹	26,21 ¹
44,09 ²	5,34 ²	26,45 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

Beispiel 3

Herstellung der Verbindung



Ansatz:

27,20 g (0,2 Mol) Pentaerythrit (Fluka, purum); 181,7 g (0,8 Mol) 2-Brompropanoylbromid (Fluka, pract. 97%); 63,2 g (0,8 Mol) Pyridin (Fluka, puriss. p.a.); 500 ml THF (Fluka, puriss. p.a.); 1500 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk.

Man verfährt analog Beispiel 1. Das Rohprodukt (150 mg) wird durch Umkristallisieren in Isopropanol gereinigt. Man erhält 35,48 g (26%) des reinen Produkts. Schmelzpunkt: 95°C;

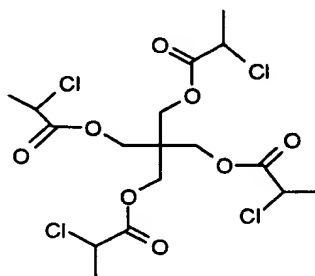
Elementaranalyse:

C	H	Br
30,21 ¹	3,58 ¹	47,30 ¹
30,70 ²	3,61 ²	45,28 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

Beispiel 4

Herstellung der Verbindung



Ansatz:

2,72 g (0,02 Mol) Pentaerythrit (Fluka, purum); 10,15 g (0,08 Mol) 2-Chlorpropanoylchlorid (Fluka, pract. 97%); 6,32 g (0,08 Mol) Pyridin (Fluka, puriss. p.a.); 50 ml THF (Fluka, puriss. p.a.); 100 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk.

Analog Beispiel 3 (1/10 Ansatz) erhält man 6,10 g (48 %) des reinen Produkts; Schmelzpunkt: 84°C.

Elementaranalyse:

C	H	Cl
40,72 ¹	4,82 ¹	28,28 ¹
40,98 ²	4,60 ²	28,45 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

Beispiel 5:

a) Herstellung eines "3-Stern"-Polymerisats mit niedrigem Molekulargewicht

Ansatz:

30,76 g (0,24 Mol) n-Butylacrylat (Fluka, purum); 0,57 g (4,0 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 0,52 g (3,0 mmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 10,78 g (20,0 mmol) 1-(2-Brompropionyloxy)-2-bis-(2-brompropionyloxymethyl)-butan (Initiator Beispiel 1); 30,76 g Dioxan (Fluka, puriss. p.a.); 150 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler, mechanischer Rührer und Tropftrichter; Anschlüsse für Vakuum und N₂.

Cu(I)Br und das Monomer n-Butylacrylat werden im Reaktionsgefäß eingewogen, 20 g Dioxan zugegeben und dieses mehrmals durch Evakuieren und Spülen mit N₂ entgast. Man gibt den Ligandenbildner PMDETA (N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) zu, evakuiert und spült erneut mit N₂. Durch Eintauchen in ein Ölbad (85°C) erhitzt man die Mischung auf 50°C, bei welcher Temperatur man den Initiator (Beispiel 1), gelöst in 10,76 g Dioxan, aus dem Tropftrichter rasch zugibt. Die stark exotherme Polymerisation startet bei ca. 85°C bei rasch steigender Temperatur. Durch Kühlen mittels Eisbad wird die Temperatur auf 95-100°C gehalten. Nach 20 Min. Polymerisationszeit wird ein Umsatz von 100% (¹H-NMR-Kontrolle) erreicht, die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 50 ml Dioxan verdünnt. Man gibt 30 g Al₂O₃ (Alox®) zu, rührt 1 h und filtriert. Die Polymerlösung wird im Rotationsverdampfer im Vakuum bei 80°C vollständig eingeeengt. Ausbeute: 39,5 g (95%).

GPC (THF, PS-Standards): M_n=1700 (berechnet: 2080), M_w=2160, PDI=1,27; MALDI-TOF MS: M_n=2030, M_w=2300, PDI=1,17;

Elementaranalyse:

C	H	Br
57,27 ¹	8,07 ¹	11,54 ¹
57,26 ²	8,26 ²	11,44 ²

¹⁾berechnet; ²⁾gefunden

b) Austausch der Br-Endgruppen durch 4-Benzoyloxy-TEMPO

Ansatz:

5,0 g (12,0 mmol Br-Endgruppen) Br-substituiertes Polymeres Beispiel 5 a); 3,31 g (12,0 mmol) 4-Benzoyloxy-TEMPO; 0,86 g (6,0 mmol) CuBr; 2,07 g (12,0 mmol) PMDETA; 7,5 ml Dioxan

In einem 25 ml Dreihalskolben mit Magnetührer werden unter N₂ die genannten Reagenzien gemischt (ohne den Ligandenbildner PMDETA) und der Sauerstoff durch dreimaliges Evakuieren und Spülen mit N₂ ausgetrieben. Man gibt nun bei Raumtemperatur den Ligandenbildner PMDETA hinzu und heizt in einem Ölbad auf 65°C, wobei die Mischung sich rasch von orange über schwarz nach grün verfärbt. Man lässt noch 4 h bei 65°C reagieren und filtriert. Danach gibt man 10 ml Dioxan und viermal je 5 g Aluminiumoxid zu (zur Adsorption des restlichen Cu-Komplexes), rührt jeweils um und filtriert jeweils durch eine Nutsche. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bei 60°C 2 Stunden lang eingedunstet. Man erhält 6,6 g (90%) Produkt.

GPC: M_n= 2172 (berechnet: 2290); M_w= 2600; PDI= 1,20; N-Gehalt: 2.48%; Br-Gehalt: <0,3%, woraus sich ein Austauschgrad höher als 97,4% errechnet.

c) Herstellung eines "3-Stern"-Polymerisats mit höherem Molekulargewicht

Ansatz:

17,96 g (0,14 Mol) n-Butylacrylat (Fluka, purum); 0,111 g (0,8 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 0,139 g (0,8 mmol) N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 2,10 g (3,9 mmol) 1-(2-Brompropionyloxy)-2-bis-(2-brompropionyloxymethyl)-butan (Initiator Beispiel 1); 30,76 g Dioxan (Fluka, puriss. p.a.); 150 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler, mechanischem Rührer und Tropftrichter;

Anschlüsse für Vakuum und N₂.

Cu(I)Br und 14,0 g des Monomeren n-Butylacrylat werden im Reaktionsgefäß eingewogen und dieses mehrmals durch Evakuieren und Spülen mit N₂ entgast. Man gibt den Ligandenbildner (N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) zu, evakuiert und spült erneut mit N₂. Durch Eintauchen in ein Ölbad (85°C) erhitzt man die Mischung auf 50°C, bei welcher Temperatur man den Initiator gelöst in 3,96 g restlichem Monomer aus dem Tropftrichter rasch zugibt. Die stark exotherme Polymerisation startet bei ca. 85°C bei rasch steigender Temperatur. Durch Kühlen mittels Eisbad wird die Temperatur auf maximal 105°C gehalten. Nach 45 Min. Polymerisationszeit wird ein Umsatz von 100% (¹H-NMR-Kontrolle) erreicht, die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 50 ml Dioxan verdünnt. Man gibt 30 g Alox® zu, rührt 1 h und filtriert. Die Polymerlösung wird im Rotationsverdampfer im Vakuum bei 80°C vollständig eingeeengt. Ausbeute: 18,5 g (92%).

GPC (THF, PS-Standards): M_n=4890 (berechnet: M_n=5150), M_w=6520, PDI=1,33;

Elementaranalyse:

C	H	Br
62,23 ¹	8,90 ¹	4,65 ¹
62,25 ²	8,84 ²	4,43 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

- d) Herstellung eines "3-Stern"-Copolymerisats mit 1. Block Poly(n-BA) und 2. Block Poly-DMAEA

Ansatz:

5,15 g "3-Stern"-Polymerisat mit niedrigem Molekulargewicht, Beispiel 5 a); 0,71 g (5 mmol) 2-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA, BASF, techn.); 72,0 mg (0,5 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 87,0 mg (0,5 mmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 25 ml Rundkolben mit Magnetrührer und Septum.

Cu(I)Br, Das "3-Stern" Polymerisat mit niedrigem Molekulargewicht, Beispiel 5 a), und DMAEA werden im Reaktionsgefäß eingewogen und dieses mehrmals durch Evakuieren und Spülen mit N₂ entgast. Man gibt den Ligandenbildner PMDETA hinzu, evakuiert und spült erneut mit N₂. Durch Eintauchen in ein Ölbad erhitzt man die Mischung auf 50°C

und lässt 30 Min. reagieren, wobei ein Umsatz von ca. 100% (^1H -NMR-Kontrolle) erreicht wird. Man kühlt ab, verdünnt mit 20 ml Ethylacetat und gibt 5 g Al_2O_3 (Alox®) zu, rührt 30 Min. und filtriert. Die Polymerlösung wird im Rotationsverdampfer bei 80°C vollständig eingeeengt (1 h). Man erhält 5,0 g (85%) Produkt.

GPC (THF, PS-Standards): $M_n=5590$ (berechnet: $M_n=5870$), $M_w=7520$, $\text{PDI}=1.35$

Elementaranalyse:

C	H	N	Br
61,80 ¹	8,93 ¹	1,19 ¹	4,08 ¹
62,24 ²	8,80 ²	0,87 ²	3,44

¹)berechnet; ²)gefunden

- e) Herstellung eines "3-Stern"-Copolymerisats mit 1. Block Poly(n-BA) und 2. Block Poly-HEA

Ansatz:

5,15 g "3-Stern"-Polymerisat mit niedrigem Molekulargewicht, Beispiel 5 a); 0,58 g (5 mmol) 2-Hydroxyethylacrylat (DMAEA, BASF, techn.); 72,0 mg (0,5 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 87,0 mg (0,5 mmol) $\text{N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin}$ (Fluka, purum); 25 ml Rundkolben mit Magnetrührer und Septum.

Analog Beispiel 5 d) erhält man 5,0 g (85%) Produkt.

GPC (THF, PS-Standards): $M_n=6530$ (berechnet: $M_n=5730$), $M_w=9690$, $\text{PDI}=1,48$;

Elementaranalyse:

C	H	Br
61,17 ¹	8,70 ¹	4,18 ¹
61,67 ²	8,83 ²	3,42 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

Beispiel 6:

a) Herstellung eines "4-Stern" Polymerisats mit niedrigem Molekulargewicht

Ansatz:

15,38 g (0,12 Mol) n-Butylacrylat (Fluka, purum); 0,28 g (2,0 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 0,35 g (2,0 mmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 6,76 g (20,0 mmol) 1,2,2,3-tetrakis(2-Brompropionyloxymethyl)-propan (Initiator Beispiel 3); 15,38 g Dioxan (Fluka, puriss. p.a.); 50 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler, mechanischem Rührer und Tropftrichter; Anschlüsse für Vakuum und N₂.

Analog Beispiel 5 a) lässt man bei 90°C reagieren, wobei man nach 90 Min. Polymerisationszeit einen Umsatz von ca. 100% (¹H-NMR-Kontrolle) erhält. Man isoliert 19,9 g (90%) des reinen Produkts.

GPC (THF, PS-Standards): M_n= 1770, M_w= 2080, PDI= 1,17 (berechnet: M_n= 2210);

MALDI-TOF MS: M_n= 1920, M_w= 2020, PDI= 1,09;

Elementaranalyse:

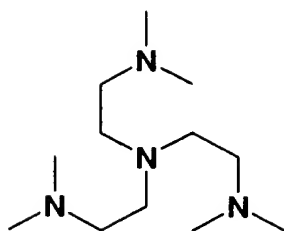
C	H	Br
54,79 ¹	7,65 ¹	14,44 ¹
55,29 ²	7,58 ²	13,26 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

b) Austausch der Br-Endgruppen durch 4-Hydroxy-TEMPO

Ansatz:

5,0 g (8,3 mmol Br-Endgruppen) Br-substituiertes Polymeres Beispiel 6 a); 1,43 g (8,3 mmol) 4-Hydroxy-TEMPO; 1,20 g (8,3 mmol) CuBr; 1,91 g (8,3 mmol) Me₆TREN der Formel



(Me₆TREN); 7,0 ml Dioxan

In einem 25 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer werden unter N₂ die genannten Reagenzien gemischt (ohne den Ligandenbildner Me₆TREN) und der Sauerstoff durch dreimaliges Evakuieren und Spülen mit N₂ ausgetrieben. Man gibt nun bei Raumtemperatur den Ligandenbildner Me₆TREN zu, wobei die Mischung sich rasch von orange über schwarz nach grün verfärbt und eine Temperaturerhöhung bis 50°C stattfindet. Man lässt noch 1 h bei Raumtemperatur reagieren und filtriert. Danach gibt man 10 ml Dioxan und zweimal je 5,0 g Aluminiumoxid zu (zur Adsorption des restlichen Cu-Komplexes), rührt um und filtriert durch eine Nutsche. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bei 60°C 2 Stunden lang eingeeengt. Man erhält 5,2 g (90%) Produkt.

GPC: M_n= 2280 (berechnet: 2140), M_w= 2630, PDI= 1.15

Elementaranalyse:

C	H	N	Br
63,70 ¹	9,36 ¹	2,17 ¹	0,00 ¹
62,45 ²	9,21 ²	1,72 ²	1,13

¹)berechnet; ²)gefunden

Aus dem Br-Gehalt lässt sich ein Austauschgrad von 91,5% errechnen.

c) Herstellung eines "4-Stern"-Polymerisats mit höherem Molekulargewicht

Ansatz:

269,4 g (2,1 Mol) n-Butylacrylat (Fluka, purum); 1,67 g (12,0 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 2,09 g (3,0 mmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 39,54 g (20,0 mmol) 1,2,2,3-tetrakis(2-Brompropionyloxymethyl)propan (Initiator Beispiel 3); 1000 ml Sulfierkolben mit Rückflusskühler, mechanisches Rührwerk und Tropftrichter; Anschlüsse für Vakuum und N₂.

Analog Beispiel 5 c) erhält man nach 45 Minuten Polymerisationszeit einen Umsatz von

ca. 100% ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) und isoliert nach Behandlung mit Al_2O_3 in Essigester 297,0 g (96%) des reinen Produkts.

GPC (THF, PS-Standards): $M_n=5080$ (berechnet: $M_n= 5290$), $M_w= 6190$, $\text{PDI}= 1,22$

Elementaranalyse:

C	H	Br
61,07 ¹	8,68 ¹	6,04 ¹
61,10 ²	8,63 ²	5,56 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

- d) Herstellung eines "4-Stern"-Copolymerisats mit 1. Block Poly(n-BA) und 2. Block Poly-DMAEA

Ansatz:

80,0 g "4-Stern" Polymerisat mit niedrigem Molekulargewicht, Beispiel 6 a); 10,74 g (75 mmol) 2-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA, BASF, techn.); 1,08 g (7,5 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 1,23 g (7,5 mmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 750 ml Sulfierkolben mit mechanischem Rührwerk und Septum.

Cu(I)Br, das "4-Stern" Polymerisat mit niedrigem Molekulargewicht, Beispiel 6 a), und DMAEA werden im Reaktionsgefäß eingewogen und dieses mehrmals durch Evakuieren und Spülen mit N_2 entgast. Man gibt den Ligandenbildner (N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) hinzu, evakuiert und spült erneut mit N_2 . Durch Eintauchen in ein Ölbad erhitzt man die Mischung auf 90°C und lässt 60 Min. reagieren, wobei ein Umsatz von ca. 100% ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) erreicht wird. Man kühlt ab, verdünnt mit 150 ml Ethylacetat und gibt 80,0 g Al_2O_3 (Alox®) zu, rührt 60 Min. und filtriert. Die Polymerlösung wird im Rotationsverdampfer bei 80°C vollständig eingeeengt (1 h). Man erhält 76,6 g (85%) Produkt.

GPC (THF, PS-Standards): $M_n=5820$ (berechnet: $M_n=5800$), $M_w=7410$, $PDI=1.27$

Elementaranalyse:

C	H	N	Br
60,79 ¹	8,74 ¹	1,17 ¹	5,33 ¹
61,36 ²	8,86 ²	1,04 ²	4,16 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

e) Herstellung eines "4-Stern" Copolymerisats mit 1. Block Poly(n-BA) und 2. Block Poly-HEA

Ansatz:

80,0 g "4-Stern" Polymerisat mit niedrigem Molekulargewicht, Beispiel 6 a); 8,71 g (75 mmol) 2-Hydroxyethylacrylat (HEA, BASF, techn.); 1,08 g (7,5 mmol) Cu(I)Br (Fluka, purum mit Essigsäure gewaschen und getrocknet); 1,23 g (7,5 mmol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (Fluka, purum); 750 ml Sulfierkolben mit mechanischem Rührwerk und Septum.

Analog Beispiel 6 d) erhält man 68,4 g (77%) Produkt.

GPC (THF, PS-Standards): $M_n= 6880$ (berechnet: $M_n= 5660$), $M_w= 9730$, $PDI= 1,41$

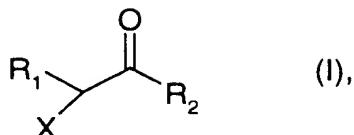
Elementaranalyse:

C	H	Br
60,15 ¹	8,51 ¹	5,45 ¹
60,96 ²	8,66 ²	4,27 ²

¹)berechnet; ²)gefunden

Ansprüche

1. α -Halogencarbonsäureester der Formel



worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl;

X Chlor, Brom oder Iod; und

R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols, den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols; den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, fünf- oder sechswertigen Alkohols, den Rest einer vollständig oder partiell acylierten, linearen oder cyclischen C_4 - C_6 -Aldose oder C_4 - C_6 -Ketose oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten Disaccharids darstellen, und Isomere dieser Verbindungen.

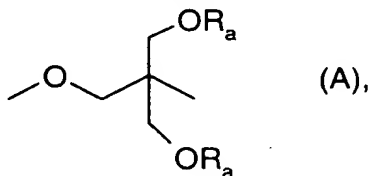
2. α -Halogencarbonsäureester (I) gemäss Anspruch 1, worin

R_1 C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl;

X Chlor oder Brom und

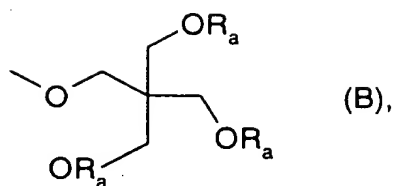
R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols darstellen, und Isomere dieser Verbindungen.

3. α -Halogencarbonsäureester (I) gemäss Anspruch 1, worin der Rest R_2 eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols eine Gruppe der Partialformel



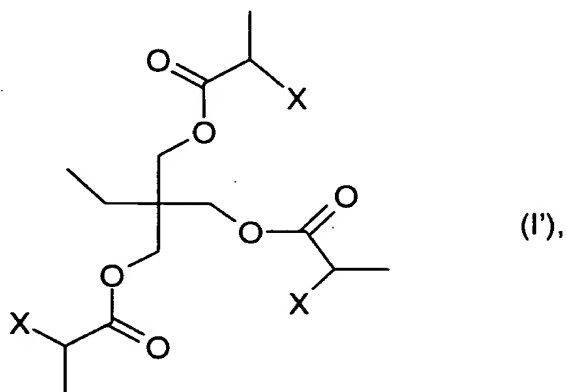
darstellt, worin R_a α -Haloacyl bedeutet.

4. α -Halogencarbonsäureester (I) gemäss Anspruch 1, worin der Rest R_2 eines vollständig oder partiell acylierten, verzweigten, vierwertigen Alkohols eine Gruppe der Partialformel



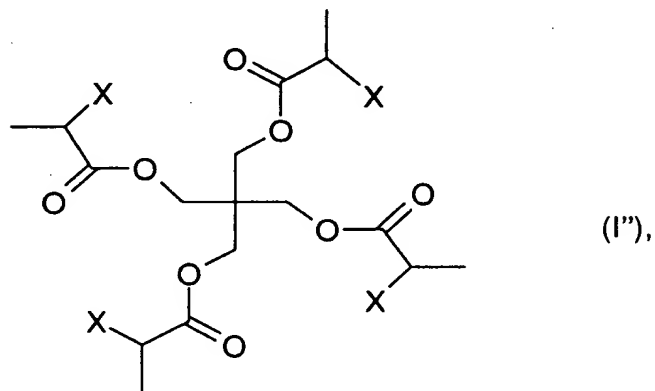
darstellt, worin R_a α -Haloacyl bedeutet.

5. α -Halogencarbonsäureester (I) gemäss Anspruch 3 oder 4, worin α -Haloacyl die Bedeutung α -Chlorpropionyl oder α -Brompropionyl hat.
6. α -Halogencarbonsäureester der Formel



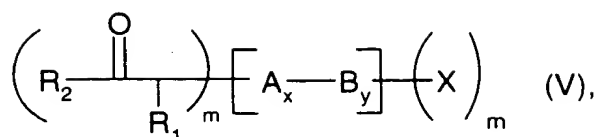
gemäss Anspruch 1, worin X Brom oder Iod bedeuten.

7. α -Halogencarbonsäureester der Formel



gemäss Anspruch 1, worin X Brom oder Iod bedeuten.

8. Ein Polymer oder Blockcopolymer der Formel:



worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyan, Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl;

R₂ den Rest eines acylierten, verzweigten dreiwertigen Alkohols, den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, verzweigten oder cyclischen, fünf- oder sechswertigen Alkohols darstellen;

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten;

x und y die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y Zahlen grösser als null betragen;

X Chlor, Brom oder Iod; und

m ganze Zahlen von drei bis sechs bedeuten.

9. Ein Blockcopolymer (V) gemäss Anspruch 8, worin

R₁ C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl;

X Chlor oder Brom und

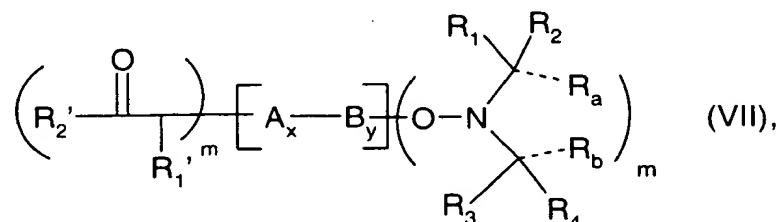
R₂ den Rest eines acylierten, verzweigten, dreiwertigen Alkohols oder den Rest eines acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols darstellen,

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten;

x und y ganze Zahlen grösser als null und die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B darstellen; und

m drei oder vier bedeuten.

10. Ein Polymer oder Blockcopolymer der Formel:



worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl;

R_2 den Rest eines acylierten, verzweigten dreiwertigen Alkohols, den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohols oder den Rest eines vollständig oder partiell acylierten, linearen, verzweigten oder cyclischen, fünf- oder sechswertigen Alkohols darstellen;

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten;

x und y die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y ganze Zahlen grösser als null betragen;

X Chlor, Brom oder Iod;

m ganze Zahlen von drei bis sechs bedeuten;

einer von R_1 und R_2 C_1 - C_7 -Alkyl und der andere C_1 - C_4 -Alkyl oder durch

C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -alkyl bedeutet; oder

R_1 und R_2 zusammen mit dem benachbarten C-Atom C_3 - C_7 -Cycloalkyl bedeuten;

R_3 und R_4 die Bedeutungen von R_1 und R_2 haben;

R_a C_1 - C_4 -Alkyl, Cyan, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, Carbamoyl, Mono- oder Di- C_1 - C_4 -alkylcarbamoyl, Mono- oder Di-2-hydroxyethylcarbamoyl, Amidino, 2-Imidazolyl, 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-propylcarbamoyl, oder 1,1-Dihydroxymethyl-2-hydroxycarbamoyl; und

R_b die Bedeutungen von R_a hat; oder

R_a und R_b zusammen eine bivalente Gruppe und eine aliphatische oder aromatische heterocyclische Gruppe mit 5, 6, 7 oder 8-Ringgliedern bilden, welche 1-3 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann.

11. Eine Polymerzusammensetzung enthaltend ein Polymer oder Blockcopolymer (V) gemäss Anspruch 8, worin R_1 , R_2 , A, B, x, y und m die genannten Bedeutungen haben, und in Polymerzusammensetzungen übliche Zusatzstoffe.

12. Eine Polymerzusammensetzung enthaltend

a) ein Polymer oder Blockcopolymer (V) gemäss Anspruch 8, worin R_1 , R_2 , A, B, x, y und m die genannten Bedeutungen haben; und

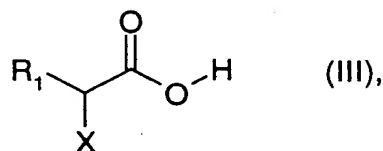
b) ein weiteres Polymer oder Oligomer der Formel



worin

A und B Polymerblöcke aus ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten und x und y die Anzahl der Monomereinheiten in den Blöcken A und B bedeuten, wobei ein Wert von x und y null und der andere Wert ganze Zahlen grösser als null oder beide Werte x und y Zahlen grösser als null betragen.

13. Verfahren zur Herstellung eines α -Halogencarbonsäureesters (I), worin R_1 , R_2 und X die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine α -Halogencarbonsäure der Formel



oder ein reaktionsfähiges, funktionelles Säurederivat davon mit einem Alkohol



oder einem reaktionsfähigen Alkoholderivat umsetzt, worin R_2' mit der OH-Gruppe einen verzweigten, dreiwertigen Alkohol, einen linearen oder verzweigten, vierwertigen Alkohol; einen linearen, fünf- oder sechswertigen Alkohol, eine lineare oder cyclische C_4 - C_6 -Aldose oder C_4 - C_6 -Ketose oder ein Disaccharid darstellen, und Isomere dieser Verbindungen.

14. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren oder Blockcopolymeren (V), worin R_1 , R_2 , A, B, X, x, y und m die in Anspruch 1 und 8 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) in Gegenwart des α -Halogencarbonsäureesters (I) als Polymerisationsinitiator, worin R_1 , R_2 und X die weiter vorn genannten Bedeutungen haben, und eines oxydierbaren Übergangsmetallkomplekxkatalysators den Polymerblöcken A und B zugrundeliegende aliphatische Monomere mit Ethylengruppen einer Polymerisationsreaktion unterwirft.
15. Verwendung eines Polymeren oder Blockcopolymeren (V) zur Herstellung von Polymeren oder Blockcopolymeren, worin $\bullet X$ durch eine offenkettige oder cyclische Gruppe $R'R''N-O\bullet$ ersetzt ist.

α -Halogencarbonsäureester mit mehrwertigen Alkoholen als Initiatoren für ATRP

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft α -Halogencarbonsäureester von mehrwertigen, mindestens dreiwertigen Alkoholen, welche als Initiatoren für ATRP verwendbar sind. Mit diesen Initiatoren sind Blockcopolymere mit verzweigten Strukturen herstellbar.

THIS PAGE BLANK (USPTO)